

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-295855

(43)Date of publication of application : 20.10.1992

(51)Int.Cl.

G03G 5/147

(21)Application number : 03-084698

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1991

(72)Inventor : MAEDA YOSHIHARU
AZUMA TAKASHIRO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high-grade images in spite of long-term use by forming the film of a silicone graft copolymer having a specific acid value on the surface of a photosensitive layer.

CONSTITUTION: The film consisting of the graft copolymer which is obtd. by copolymerizing a macromonomer having a (meth)acryloyl group at one terminal of silicone, α,β -ethylenic unsatd. carboxylic acid and other radical polymerizable monomer and has 30 to 260mgKOH/g resin acid value is formed in the upper part of the photosensitive layer. This silicone macromonomer is a high mol.wt. monomer consisting of the silicone as its skeleton and the preferable number average mol.wt. is 1,000 to 50,000 in terms of polyethylene and the amt. of the monomer to be used is 0.5 to 60wt.% of the total weight of the whole monomer. Acrylic acid or methacrylic acid is preferable as the α,β -ethylenic unsatd carboxylic acid and the amt. of the acid to be used is usually about 3 to 40wt.% at which the acid value of the graft copolymer attains 30 to 260mgKOH/g resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-295855

(43) 公開日 平成4年(1992)10月20日

| | | | | |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51) IntCl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 G 5/147 | 5 0 2 | 6956-2H | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-84698 | (71) 出願人 | 000003034 京亞合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)3月25日 | (72) 発明者 | 前田 佐治 愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東 亞合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内 |
| | | (72) 発明者 | 東 貴四郎 愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東 亞合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内 |

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 感光層の表面のクリーニング特性に優れ、長期間使用しても、高品位な画像が得られる電子写真感光体の提供。

【構成】 感光層の上部に、シリコンの片末端に(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸およびその他のラジカル重合性単量体を共重合して得られる、酸価が30~260 当KOH/g樹脂のグラフト共重合体からなる皮膜を有する電子写真感光体。

(2)

特開平4-295855

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】感光層の上部に、(a)シリコンの片末端に(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー、(b) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸および(c)その他のラジカル重合性単体を共重合して得られる、酸価が30~260mgKOH/g樹脂のグラフト共重合体からなる皮膜を有する電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、CRTプリンター、レーザービームプリンター、電子写真複写機および電子写真式製版システムなどの分野に広く使用できる電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその問題点】一般的にアルミニウムシリンドラなどの基材上に、電荷発生物質および電荷輸送物質からなる感光層を設けて得られる電子写真感光体は、その用途の点から、感度、電気特性および光学特性などに優れていることが必要である。しかしながら、従来の電子写真感光体では、長期経時して使用されることにより、コロナ放電によって発生するオゾンにより、その表面が劣化し、感度低下、残留電位増加などが発生するという問題があった。また、紙との接触によって感光層に紙粉が付着すると、画像流れが起こり、またトナーフィリングやクリーニング不良によりトナーが付着しても、同様な問題が発生するので、それらの付着物が付着にくい特性あるいは付着物を簡単に取り除けるという特性が望まれていることが望ましいが、その点に関しても改良の余地が残されていた。

【0003】上記問題点を解決すべく、耐摩耗性に優れた樹脂例えばポリカーボネートなどを感光層のバインダーとして使用するという提案がなされているが、この場合には、付着した紙粉や残留トナーのクリーニング性が不良となり、画質の劣化を引き起こす。上記クリーニング性を改良する目的で、ポリカーボネートをバインダーとし、かつシリコンオイルやテフロン等の表面改質剤を添加させるという提案もなされているが、従来知られている表面改質剤は、バインダーとの相溶性に乏しく、比較的短期間の内に感光層から取り除かれてしまうという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、感光層の上部に、(a)シリコンの片末端に(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー、(b) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸および(c)その他のラジカル重合性単体を共重合して得られる、酸価が30~260mgKOH/g樹脂のグラフト共重合体からなる皮膜を有する電子写真感光体である。

2

【0005】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明におけるグラフト共重合体を構成する、

(a)シリコンの片末端に(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー(以下シリコン系マクロモノマーという)は、シリコンを骨格とする高分子量単体であり、その好ましい数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算の数平均分子量で1,000~50,000である。マクロモノマーの数平均分子量が1,000未満であると、シリコンに由来する特性すなわち潤滑性、離型性、耐候性等の性質が発現し難く、一方、数平均分子量が50,000以上であると、マクロモノマーの共重合性が劣る。

【0006】シリコン系マクロモノマーの好ましい使用量は、共重合に供する全ラジカル重合性成分すなわちマクロモノマーを含む全単体の合計量を基準にして0.5~60重量%であり、さらに好ましくは2~50重量%である。シリコン系マクロモノマーの使用量が0.5重量%未満であると、シリコンの性質である潤滑性、離型性等が十分に発現されず、一方60重量%を超えると、重合中あるいはグラフト共重合体の貯蔵中に相分離しやすくなり、安定な溶液が得られない。

【0007】シリコン系マクロモノマーは、リチウムトリアルキルシラノレートを開始剤とし、環状シロキサンをアニオン重合することによりリビングポリマーを得、それと α -メタクリロキシプロピルジメチルモノクロロシランを反応させることによって合成することができ(例えば特開昭59-78236号公報等)。また、特開昭58-167606号公報及び特開昭60-123518号公報に開示されている製造方法、すなわち、末端シラノール基含有シリコンと有機ケイ素化合物との縮合反応生成物としてシリコン系マクロモノマーを得る方法を採用しても良い。

【0008】次に、上記シリコン系マクロモノマーと共に使用される(b) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸について説明する。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等が挙げられ、好ましくはアクリル酸およびメタクリル酸である。本発明における α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の使用量は、得られるグラフト共重合体の酸価が30~260mgKOH/g樹脂となる量であり、それは、重合に供する全単体の合計量を基準とする重量%では、用いる不飽和カルボン酸の種類によって異なるが、通常3~40重量%程度である。グラフト共重合体の酸価が30mgKOH/g樹脂未満であると、グラフト共重合体のイオン性が低く、繰り返し電子写真プロセスを行ったとき残留電荷が蓄積し易く、画像の品位の低下が早く起こる。一方260mgKOH/g樹脂を超えると耐水性に劣る。

-472-

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開平4-295855

3

【0009】(c) その他のラジカル重合性単体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ベンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコール、(メタ)アクリル酸グリンジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル等の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、トリクロルエチレン等が挙げられる。好ましい単体は、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、スチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルおよび(メタ)アクリル酸グリンジルであり、その好ましい使用量は、10~96重量%である。

【0010】上記ラジカル重合性成分は、放射線照射法、ラジカル重合開始剤を用いる方法等により共重合される。重合操作の容易性および生成するグラフト共重合体の分子重量調節の容易性の点で、ラジカル重合開始剤を用い、かつ有機溶媒を用いる溶液重合法が好ましい。溶液重合に用いる好ましい有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチルセロソルブ、ブチロセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフランおよび塩化メチレンが挙げられる。シリコン系グラフト共重合体の溶解性に優れ、かつ塗布後の揮発性が良く、低毒性である点で、イソプロパノールが特に好ましい。

【0011】ラジカル重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタン等のパーオキシケタール、クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド、tert-ブチルケミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル及

び2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、アゾビス-4-シアノバレリン酸、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル等のアゾ系化合物等が挙げられる。グラフト共重合体の分子量を調節するために、必要に応じて、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-プロパンチオール、1-ブタンチオール、2-メチル-2-プロパンチオールおよびエチルメルカプトアセテート等の連鎖移動剤を使用しても良い。

10 【0012】上記重合によって得られたグラフト共重合体溶液に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属、アンモニアまたは1級、2級あるいは3級アミン化合物を添加して、カルボキシル基の一部ないし全部を中和したグラフト共重合体を使用することもできる。中和されたグラフト共重合体は、水と良好に混和する。

20 【0013】本発明の電子写真感光体は、公知の方法によって製造される電子写真感光体の感光層の表面に、上記グラフト共重合体の皮膜を形成させることにより得られ、その製造プロセス概要は以下のとおりである。すなわち、基材としては、アルミニウム、ステンレスなどの金属製の円筒状シリンドラまたはフィルムを用いることができる。かかる基材上に、バリア機能と下引き機能を

30 持つ下引き層を設け、さらにその上層に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を設ける。下引き層の材料としては、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン等が挙げられる。これらは、それぞれに適した溶剤に溶解されて基材上に塗布される。その好ましい膜厚は0.2~2 μ m程度である。

40 【0014】感光層に分散される電荷発生物質としては、 ϵ -銅フタロシアニン染料などのフタロシアニン系染料、ビリリウム、チオビリリウム系染料、アントアントロン染料、ジベンズピレンキノン染料、ピラントロン染料、トリシアゾ染料、ジシアゾ染料、アゾ染料、インジゴ染料、キナクリドン系染料、非対称キノシアニン、キノシアニンなどが挙げられる。

50 【0015】また、電荷輸送物質としては、ビレン、N-アルキルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール等のヒドラゾン類、2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、スピロピラゾリン等のピラゾリン類、2-(p-ジエチルアミノステリル)-6-ジエチルアミノベンズオキサゾール等のオキサゾール系化合物、2-(p-ジエチルアミノステリル)-6-ジエチルアミノベンゾチアゾール等のチアゾ

-473-

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開平4-295855

5

ール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物、1,1-ビス(4-N,N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン等のボリアリールアルカン類が挙げられる。

【0016】上記電荷発生物質および電荷輸送物質は、ポリカーボネートまたはポリビニルブチラール等の分散用樹脂からなるバインダーと共に、以下に示す操作等により、感光層に加工される。すなわち、前記の電荷発生物質を0.3〜10倍量のポリビニルブチラール及び溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライダー、ローラミルなどの方法でよく分散する。次にその分散液中に、電荷輸送物質を溶解して感光層形成用液を得、それを浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビートコーティング法、ブレードコーティング法、カーテンコーティング法などの塗布法によって、下引き層の上に塗布し、次いで乾燥することにより、感光層を形成する。感光層の膜厚としては1〜50μm程度が適当である。

【0017】本発明においては、前述のとおり、上記感光層の上部に、さらにシリコン系グラフト共重合体の皮膜を形成する。該皮膜の形成方法としては、シリコン系グラフト共重合体の有機溶剤溶液または水性溶液を用い、乾燥後の膜厚が0.5〜1μmとなるように塗布する方法が好ましい。シリコン系グラフト共重合体からなる皮膜が0.5μm未満であると、クリーニング特性に劣る。

【0018】シリコン系グラフト共重合体は、メチロール基型メチル化メラミン、イミノ基型メチル化メラミン、イミノ基型エーテル化メラミンなどのメラミン樹脂、グリコールユリア樹脂、カルボキシ変成アミノ樹脂を併用するか、またはカルボキシル基と遷移金属塩とのキレート化反応、ブロックイソシアネートとの反応により、皮膜形成時に架橋硬化させても良い。また、シリコン系グラフト共重合体と共に、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂等を50重量%以下の量で併用しても良い。

【0019】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。なお、以下の各例における部は重量部である。

実施例1

(シリコン系マクロモノマーの合成) 攪拌機、コンデンサー、温度計を備えたフラスコにα,ω-ジヒドロキシポリジメチルシリコン(平均重合度300)111g(0.005モル)、p-トルエンスルホン酸0.12g、トルエン74g、およびメチルエチルケトン37g、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシ

6

ラン2.48g(0.01モル)を仕込み、70℃で3時間加熱した。その後冷却してから、この反応液に塩基性アニオン交換樹脂(オルガノ製A-21)30gを入れ、40℃で2時間攪拌して中和した。濾過により上記イオン交換樹脂を除去し、濾液を減圧蒸留し、溶媒を除去することにより、無色透明のオイル状マクロモノマー110gを得た。シリコン系マクロモノマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の数平均分子量は35,000であった。

【0020】(シリコン系グラフト共重合体の合成) シリコン系マクロモノマー30部、メタクリル酸メチル20部、メタクリル酸ブチル20部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル20部、メタクリル酸10部、n-ドデシルメルカプタン1.0部、重合開始剤の2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル1.0部およびイソプロパノール100部を、攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えたフラスコに仕込み、窒素にてバブリングしながら80℃で4時間加熱後、更に重合開始剤0.5部を投入し、同温度で4時間反応を継続することにより、酸価が65mgKOH/g樹脂のグラフト共重合体溶液(固形分濃度50重量%)を合成した。

【0021】(下引き層の形成) ラクチックカゼイン10部を水90部に分散させた後、アンモニア水1部を加えて溶解させた。一方、ヒドロキシプロピルセルロース樹脂(商品名:メトローズ60SH50、信越化学製)3部を水20部に溶解させ、両液を混合して下引き層用の塗布液を得た。この液を80φ×300mmのアルミニウム製シリンドラーに浸漬法で塗布した後、80℃で10分間乾燥し2μmの下引き層を設けた。

【0022】(感光層の形成およびシリコン系グラフト共重合体皮膜の形成) ε-銅フタロシアニン顔料2部、市販のポリビニルブチラール10部をテトラヒドロフラン50部中に添加し、さらにガラスビーズを加えて得られる顔料分散液を、均一に分散させるために20時間サンドミルにかけた。得られた分散液に、電荷輸送物質のN-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチルデン-9-エチルカルバゾール10部を溶解した液を、上記下引き層の場合と同様に、同層の上に浸漬塗布した後、80℃で10分乾燥することにより、18μmの感光層を形成した。

【0023】上記感光層の上に、前記グラフト共重合体溶液を浸漬塗布し、80℃で10分乾燥することにより、1μmの膜厚の皮膜を形成して、電子写真感光体を得た。得られた感光体について、ウレタンゴムブレードによるクリーニング操作が含まれる電子写真プロセスの耐久試験を行った結果、20000枚まで安定した高品位の画像が得られた。また、-5.5Xvコロナ帯電器を有する電子写真複写機により、常温、常圧で20000枚の帯電耐久試験を行った場合、VD電位および7.5ルックス秒露光させたVL電流は、耐久試験前のVD=-6

-474-

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開平4-295855

93; $V_L = -178$ に対して、試験後は $V_D = -67$
8; $V_L = -192$ であり、変動は小さく、安定であっ
た。

【0024】実施例2

実施例1で使用了シリコン系グラフト共重合体のイ
ソプロパノール溶液を用い、その攪拌下に、ジエタノ
ールアミンの5%水溶液100部を徐々に加え、PHを7、
7の透明な水溶液を得た。実施例1と同様な方法によっ
て形成された感光体の感光層の上に、上記水溶液を浸漬
塗布し、さらに乾燥して1 μ の膜厚のシリコン系グラ
フト共重合体皮膜を形成した。所くして得られた電子写

真感光体について、前例と同様な耐久試験を行った結
果、20000枚まで安定した高品位の画像が得られ
た。

【0025】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、感光層表面
に特定の膜層を有するシリコン系グラフト共重合体の
皮膜が形成されているため、表面の潤滑性及び耐型性に
優れ、かつ繰り返し電子写真プロセスを行っても残留電
荷の蓄積が起り難いという特性を有し、長期間使用し
ても高品位の画像が得られる。